

⑩ 日本国特許庁(JP)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A)

平1-158033

⑬ Int.Cl.⁴

識別記号

庁内整理番号

⑭ 公開 平成1年(1989)6月21日

C 08 G 63/62

NPU

6904-4J

審査請求 未請求 請求項の数 2 (全23頁)

⑮ 発明の名称 芳香族ポリカーボネートの製造方法及びそれによつて得られた結晶性芳香族ポリカーボネート粉体

⑯ 特 願 昭63-240785

⑰ 出 願 昭63(1988)9月28日

優先権主張

⑱ 昭62(1987)9月28日 ⑲ 日本(JP) ⑳ 特願 昭62-243000

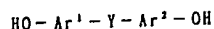
㉑ 発 明 者 福 岡 伸 典 岡山県倉敷市潮通3丁目13番1 旭化成工業株式会社内
㉒ 発 明 者 渡 辺 智 也 岡山県倉敷市潮通3丁目13番1 旭化成工業株式会社内
㉓ 発 明 者 堂 園 徹 郎 岡山県倉敷市潮通3丁目13番1 旭化成工業株式会社内
㉔ 出 願 人 旭化成工業株式会社 大阪府大阪市北区堂島浜1丁目2番6号
㉕ 代 理 人 弁理士 阿 形 明

明 細 書

1. 発明の名称 芳香族ポリカーボネートの製造方法及びそれによつて得られた結晶性芳香族ポリカーボネート粉体

2. 特許請求の範囲

1 一般式



(式中の Ar^1 及び Ar^2 は、それぞれアリーレン基、 Y はアルキレン又は置換アルキレン基である)
で表わされるジヒドロキシジアリールアルカン85モル%以上及び該ジヒドロキシジアリールアルカン以外のジヒドロキシジアリール化合物15モル%以下から成るジヒドロキシジアリール化合物とジアリールカーボネートとを反応させて芳香族ポリカーボネートを製造するに当り、

(a) 該ジヒドロキシジアリール化合物と、該ジアリールカーボネートとを加熱下に予備重合させて、重量平均分子量(M_w)が2,000~20,000の範囲にあり、かつ全末端基中に占めるアリー

ルカーボネート基末端の割合が50モル%より多いプレポリマーを調製する予備重合工程、

(b) 該プレポリマーを結晶化させて、結晶化度が5~55%の範囲にある結晶化プレポリマーを調製する結晶化工程、及び

(c) 該結晶化プレポリマーを、製造すべき芳香族ポリカーボネートのガラス転移温度以上で、かつ該結晶化プレポリマーが固相状態を保持しうる範囲の温度に加熱することによって、さらに重合度を上げるための固相重合工程

を順次行うことを特徴とする芳香族ポリカーボネートの製造方法。

2 請求項1記載の方法によって製造された、重量平均分子量(M_w)が10,000~200,000で、かつヒドロキシル基末端の含有量が、ポリマーに対して0.01重量%以下である結晶性芳香族ポリカーボネート粉体。

3. 発明の詳細な説明

産業上の利用分野

本発明は芳香族ポリカーボネートの製造方法の

改良及びそれによって得られた結晶性芳香族ポリカーボネート粉体に関するものである。さらに詳しくいえば、本発明は、ジヒドロキシジアリアル化合物とジアリアルカーボネートとから、物性上優れた高分子量の芳香族ポリカーボネートを効率よく製造するための工業的に実施するのに適した方法、及びそれによって得られた結晶性芳香族ポリカーボネート粉体に関するものである。

従来の技術

近年、芳香族ポリカーボネートは、耐熱性、耐衝撃性、透明性などに優れたエンジニアリングプラスチックとして、多くの分野において幅広く用いられている。この芳香族ポリカーボネートの製造方法については、従来種々の研究が行われ、その中で、芳香族ジヒドロキシ化合物、例えば2,2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン(以下、ビスフェノールAという)とホスゲンとの界面重縮合法が工業化されている。

しかしながら、このホスゲンをを用いる界面重縮合法においては、有毒なホスゲンをを用いなければ

ビスフェノールAとジフェニルカーボネートとの熔融状態におけるエステル交換反応によってフェノールを脱離してポリカーボネートを製造する方法が、いわゆるエステル交換法あるいは別名熔融法として、工業化されていた。しかしながら、この方法においては、高粘度のポリカーボネートの熔融体の中から、フェノール及び最終的にはジフェニルカーボネートを留去していかなければ重合度が上がらないことから、通常280~310℃の高温下で、かつ1mmHg以下の高真空下で長時間反応させる必要があり、したがって、(1)高温高真空下に適した特殊な装置と、生成物の高粘性による強力な掻きまぜ装置を必要とすること、(2)生成物の高粘性のために、プラスチック工業界で通常使用されている反応機及び掻きまぜ形式のものでは、重量平均分子量が30,000程度の重合体しか得られないこと、(3)高温で反応させるため、副反応によって分枝や架橋が起こりやすく、品質の良好なポリマーが得にくいこと、(4)高温での長時間滞留によって着色を免れないことなどの種々の欠点

ならないこと、副生する塩化水素や塩化ナトリウムなどの塩素化合物により装置が腐食すること、樹脂中に混入する塩化ナトリウムなどのポリマー物性に悪影響を及ぼす不純物の分離が困難なことなどの問題があり、さらには、反応溶媒として通常用いられている塩化メチレンは、ポリカーボネートの良溶媒であって、親和性が極めて高いために、生成したポリカーボネート中に、該塩化メチレンが残存するのを免れず、その結果成形時の加熱などによって、該残存塩化メチレンが分解して塩化水素を発生し、成形機の腐食やポリマーの品質低下をもたらすおそれがある。この残存塩化メチレン量を低下させることを工業的に実施するには多大の費用を要し、しかも該残存塩化メチレンを完全に除去することは不可能に近い。

このように、ホスゲン法においては、工業的に実施する場合、多くの問題を伴っている。

一方、芳香族ジヒドロキシ化合物とジアリアルカーボネートとから、芳香族ポリカーボネートを製造する方法も、以前から知られており、例えば

を有している〔松金幹夫他、プラスチック材料講座(5)「ポリカーボネート樹脂」日刊工業新聞社刊行(昭和44年)、第62~67ページ参照〕。

さらには、この熔融法によって得られたポリカーボネートは、構造的にみてヒドロキシル末端基(-OH基)が多く含まれていること、分子量分布が広いこと、分枝構造が多いことなどが知られており、そのためにホスゲン法で製造されたポリカーボネートに比べて、例えば強度的にやや劣ること、特にゼイ性破壊性が大いこと、流動挙動が非ニュートン性であることなど、物性面で劣ることが指摘されている〔「高分子」第27巻、第521ページ(1978年)参照〕。殊に、ポリマー末端基としてヒドロキシル基を多く含有していることは、該熔融法で得られたポリカーボネートが、耐熱性や耐熱水性などのエンジニアリングプラスチックとしての基本的物性に劣っていることを意味している。

ところで、縮合系ポリマーとして最も一般的なポリヘキサメチレンアジバミド(ナイロン66)やポリエチレテレフタレート(PET)などは、プラス

チックや繊維として十分な機械的特性を有する分子量まで、通常、熔融重合法によって重合が行われているが、このようにして製造された高分子量のポリマーを、減圧下又は乾燥窒素などの流通下に、固相状態を保持しうる温度に加熱することによって、固相重合を行い、さらに重合度を高めることが可能であることは、すでに知られている。この固相重合においては、固体ポリマー中で、末端カルボキシル基が近くに存在する末端アミノ基又は末端ヒドロキシル基と反応して、脱水縮合が進行しているものと思われる。またポリエチレンテレフタレートの場合には脱エチレングリコールによる縮合反応も一部併発している。

このように、ナイロン 6 6 やポリエチレンテレフタレートが固相重合によって高重合度化が可能であるのは、これらのポリマーが高い融点（それぞれ 265°C 及び 260°C）を有する元来結晶性のポリマーであり、固相重合が進行する温度（例えば 230～250°C）で十分に固相状態を保持しうるからである。さらに重要なことは、脱離すべき化合物が、

第 4,107,143 号明細書、特開昭 55-98224 号公報）。しかしながら、これらの方法はエステル結合を 30% 以上、通常は約 50% 以上含む芳香族ポリエステルカーボネートを製造する場合に適用できる方法であって、エステル結合が 30% より少ない場合には、固相重合時、プレポリマーの熔融が起こり、固相重合が不可能であったことも知られている（特開昭 55-98224 号公報）。

一方、このようなエステル結合が、芳香族ポリエステルカーボネートを製造する際のカーボネート結合生成の反応を促進する効果を有していることも知られている（特公昭 52-36797 号公報）。この特公昭 52-36797 号公報によれば、熔融重合法で、エステル結合を含む高分子量の芳香族ポリエステルカーボネートを製造する場合に、低重合度の芳香族ポリエステルカーボネートの分子鎖中にあらかじめエステル結合を導入しておくことにより熔融重合反応が著しく促進されることが明らかにされている。当然のことながら、固相重合においても、エステル結合のこのような重合反応促進効果があるも

水やエチレングリコールのように分子量が小さくて、沸点の比較的低い物質であって、それらが固体のポリマー中を容易に移動し、気体として系外に除去されうるからである。

一方、芳香族のエステル結合とカーボネート結合とを合わせもつ高融点の芳香族ポリエステルカーボネートを熔融重合後、固相重合を行うことによって製造する方法も提案されている。この方法は、ナフタレンジカルボン酸、p-ヒドロキシ安息香酸、テレフタル酸などの芳香族ジカルボン酸や芳香族ヒドロキシカルボン酸を、ジヒドロキシ芳香族化合物及びジアリールカーボネートとを熔融状態で反応させることによって得られたプレポリマーを結晶化させたのち、固相重合を行うものである（ただし、p-ヒドロキシ安息香酸を用いる場合は、熔融重合である程度重合度があがれば、もはや熔融状態を保ちえないで固体状となり、このものは高融点の高結晶性プレポリマーであるので、さらに結晶化させる必要がない）（特開昭 48-22593 号公報、特開昭 49-31796 号公報、米国特許

のと推定される。したがって、高融点をもつ元来結晶性の芳香族ポリエステルカーボネートや、若干の結晶化操作により容易に高融点の結晶性ポリマーとなりうる芳香族ポリエステルカーボネートを固相重合によって、より高重合度化させることは、比較的容易なことである。

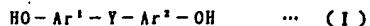
しかしながら、エステル結合を全く含まない高分子量の芳香族ポリカーボネートを熔融重合後、固相重合を行うことにより製造しようとする試みは、280°C 以上の高融点を有する高結晶性の特殊なポリカーボネートを固相重合によって得ようとする例（特開昭 52-109591 号公報、実施例 3）を除いて、ほとんど知られていなかった。特開昭 52-109591 号の方法は、ヒドロキノン約 70 モル%、ビスフェノール A 約 30 モル% から成る芳香族ジヒドロキシ化合物とジフェニルカーボネートとの熔融重合を 280°C の温度において、0.5mmHg の高真空下で行い、固化した融点 280°C 以上のプレポリマーを温度 280°C、真空度 0.5mmHg、反応時間 4 時間の条件で固相重合させるものである。

しかしながら、ビスフェノール A のようなジヒドロキシジアリールアルカンを主成分とする実質的に非晶性のポリマーである芳香族ポリカーボネートを比較的低分子量のプレポリマーの固相重合によって製造しようとする試みは全くなされていなかった。例えば、芳香族ポリカーボネートを製造する最も一般的な方法である、酸結合剤を用いるホスゲン法においては、脱離すべきものが、通常塩化ナトリウムのように無溶媒では固体であって、これが固体のポリマー中を移動して系外に抜け出すことは極めて困難であり、したがってこの方法を固相で実施することは本質的に不可能である。

また、最も一般的な芳香族ポリカーボネートであるビスフェノール A のポリカーボネートを、ビスフェノール A とジフェニルカーボネートとのエステル交換反応によって製造する方法においても、すべて高温、高真空下での熔融重合法が検討されており、本発明のようにプレポリマーの固相重合による高重合化については、全く検討されていない。

課題を解決するための手段

本発明者らは、エステル交換反応を利用する芳香族ポリカーボネートの製造方法について鋭意研究を重ねた結果、一般式



(式中の Ar^1 及び Ar^2 は、それぞれアリーレン基、 Y はアルキレン又は置換アルキレン基である)

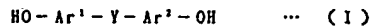
で表わされるジヒドロキシジアリールアルカン 85 モル% 以上及び該アルカン以外のジヒドロキシジアリール化合物 15 モル% 以下から成るジヒドロキシジアリール化合物とジアリールカーボネートとを予備重合させて得られる実質的に非晶性の比較的低分子量のプレポリマーが容易に結晶化しうることに着目し、この結晶化プレポリマーを結晶融点以下の所定の温度に加熱することによって固相重合させうること、そしてその際にプレポリマーの分子量、末端基の割合、結晶化プレポリマーの結晶化度を所望の範囲にすることによって、前記目的を容易に達成しうることを見出し、この知見に基づいて本発明を完成するに至った。

かった。このことは、ビスフェノール A のポリカーボネートが、ガラス転移温度 (T_g) 149~150℃ の非晶性のポリマーであるため、固相重合を行うことが不可能であると考えられていたことによる。すなわち、一般的に固相重合を可能にするには、ガラス転移温度以上の温度で、そのポリマーが融着などを起こさずに固相状態を保持しうることが必要であるが、非晶性の該ポリカーボネートの場合、150℃ 以上の温度では融着などが起こり、そのままでは固相重合が実質的に不可能であったためである。

発明が解決しようとする課題

本発明は、このような従来のホスゲン法や熔融法によるポリカーボネートの製造方法が有している種々の欠点を克服し、塩素化合物のような不純物を実質的に含まず、かつ末端ジヒドロキシル基の少ない優れた品質の高分子量ポリカーボネートを効率よく製造する方法、及びそれによって得られた結晶性芳香族ポリカーボネート粉体を提供することを目的としてなされたものである。

すなわち、本発明は、一般式



(式中の Ar^1 及び Ar^2 は、それぞれアリーレン基すなわち二価の芳香族炭化水素基、 Y はアルキレン基又は置換アルキレン基すなわち、メチレン基、ポリメチレン基あるいはそれらの水素の 1 個又は 2 個以上が置換されている基である)

で表わされるジヒドロキシジアリールアルカン 85 モル% 以上及び該アルカン以外のジヒドロキシジアリール化合物 15 モル% 以下から成るジヒドロキシジアリール化合物とジアリールカーボネートとを反応させて芳香族ポリカーボネートを製造するに当り、

(a) 該ジヒドロキシジアリール化合物と、該ジアリールカーボネートとを加熱下に予備重合させて、重量平均分子量 (M_w) が 2,000~20,000 の範囲にあり、かつ全末端基中に占めるアリールカーボネート基末端の割合が 50 モル% より多いプレポリマーを調製する予備重合工程、

(b) 該プレポリマーを結晶化させて、結晶化

度が5~55%の範囲にある結晶化プレポリマーを調製する結晶化工程、及び

(c) 該結晶化プレポリマーを、製造すべき芳香族ポリカーボネートのガラス転移温度以上で、かつ該結晶化プレポリマーが固相状態を保持する範囲の温度に加熱することによって、さら

に重合度を上げるための固相重合工程

を順次行うことを特徴とする芳香族ポリカーボネートの製造方法、及び前記製造方法によって製造された、重量平均分子量(M_w)が10,000~200,000で、かつヒドロキシル基末端の含有量が、ポリマーに対して0.01重量%以下である結晶性芳香族ポリカーボネート粉体を提供するものである。

本発明の製造方法の好適な実施態様としては、特に

- (1) 予備重合を無触媒で行うこと、
- (2) 固相重合を無触媒で行うこと、
- (3) 予備重合及び固相重合ともに、無触媒で行うこと、
- (4) 予備重合を熔融状態で行うこと、

リマーを液状の溶媒又は溶媒蒸気に接触させる方法によって行われること、

(10) プレポリマーの結晶化が、プレポリマーを加熱下に結晶化させることによって行われること、

(11) ジヒドロキシジアリールアルカンが2,2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパンであること、

(12) ジアリールカーボネートがジフェニルカーボネートであること

などを挙げることができる。

また、前記本発明の結晶性芳香族ポリカーボネート粉体は、特に塩素原子を含まないジヒドロキシジアリール化合物とジアリールカーボネートを原料とし、かつプレポリマーの結晶化を非塩素系溶媒を用いて行うことにより、得られた実質的に塩素原子を含まないものが望ましい。

本発明は、このように実質的に非晶性のプレポリマーであっても、結晶化工程を実施することによって、このプレポリマーの固相重合を可能にし

(5) プレポリマーの全末端基中に占めるアリールカーボネート基末端の割合($x\%$)とプレポリマーの重合平均分子量(M_w)とが、式

$$50 < x \leq 100$$

(ただし、 $2,000 \leq M_w \leq 5,000$ の場合)

又は

$$0.002M_w + 40 \leq x \leq 100$$

(ただし、 $5,000 < M_w \leq 20,000$ の場合)

を満たす関係にあること、

(6) 結晶化プレポリマーの結晶化度が10~45%の範囲にあること、

(7) プレポリマーの結晶化が、その溶媒処理によって行われること、

(8) 前記プレポリマーの溶媒処理がプレポリマーを溶媒に溶解し、次いでこの溶液から該溶媒を除去する方法によって行われること、

(9) 前記プレポリマーの溶媒処理が、プレポリマーに対する溶解力の小さな溶媒を用いて、該溶媒がプレポリマー中に浸透して、プレポリマーを結晶化させるのに必要な時間、該プレポ

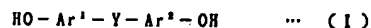
たものである。

一般的に、プレポリマーの重合度を固相で高めるための固相重合が可能になるためには、重合が進行する温度で、プレポリマーが熔融したり、融着しないことが必要である上に、しかも、固相重合は固相中での物質の移動及び反応を起こす必要があるが、一般的に固相重合反応速度はそれほど大きくないので、反応温度をできるだけ上げて反応速度を速くする必要があり、そのためにもプレポリマーの熔融温度を高くする必要がある。本発明は、このような固相重合を可能にするための問題を、本発明の結晶化工程を実施することによって解決したものである。

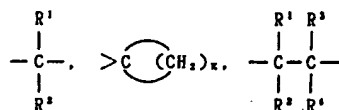
従来の熔融法によるエステル交換法においては、高粘度の熔融液から、フェノールやジフェニルカーボネートを脱離させるために、最終的には300℃以上の高温で0.1mmHg以下の高真空にする必要があるのに対し、300℃よりもはるかに低い温度で固相状態の結晶化プレポリマーから、比較的高沸点の芳香族モノヒドロキシ化合物やジアリール

カーボネートを脱離しながら、該プレポリマーが容易に高分子量化していくことは、全く予想外であった。

本発明方法において、原料として用いられるジヒドロキシジアリール化合物は、その 85 モル%以上が一般式

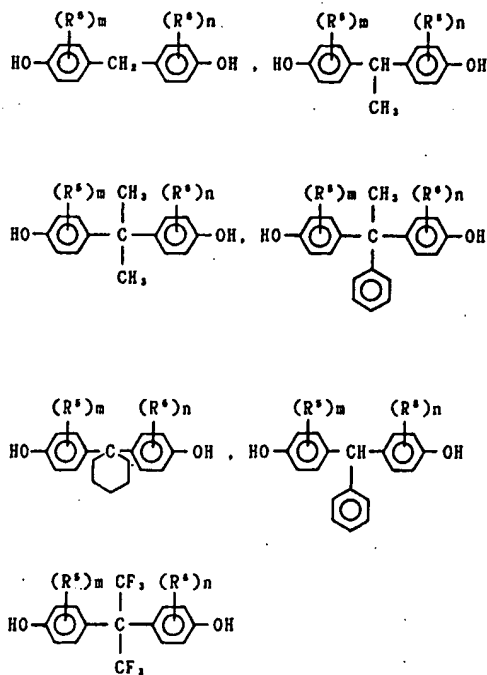


で表わされるジヒドロキシジアリールアルカンである。前記一般式(I)における Ar^1 及び Ar^2 は、それぞれアリーレン基であって、例えばフェニレン、ナフチレン、ピフェニレン、ピリジレンなどの基を被置き、Yは



のアルキレン又は置換アルキレン基を表わす(ここで、 R^1 、 R^2 、 R^3 及び R^4 は、それぞれ水素原子、低級アルキル基、シクロアルキル基、アリール基、アラルキル基であって、場合によりハロゲン原子、アルコキシ基で置換されていてもよく、kは3～

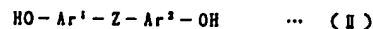
りールアルカンとしては、例えば



(式中の R^1 及び R^2 は、それぞれ水素原子、ハロゲ

11の整数である)。

また、該原料のジヒドロキシジアリール化合物は、前記の一般式(I)で表わされるジヒドロキシジアリールアルカンに加えて、15モル%を超えない範囲において、一般式



(式中の Ar^1 及び Ar^2 は前記と同じ意味をもち、Zは単なる結合、又は $-\text{O}-$ 、 $-\text{CO}-$ 、 $-\text{S}-$ 、 $-\text{SO}_2-$ 、 $-\text{CO}_2-$ 、 $-\text{CON}(\text{R}^1)$ (R^1 は前記と同じ意味をもつ)などの二価の基である)

で表わされるジヒドロキシジアリール化合物を含有していてもよい。

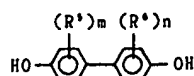
さらには、このようなアリーレン基(Ar^1 , Ar^2)において、1つ以上の水素原子が、反応に悪影響を及ぼさない他の置換基、例えば、ハロゲン原子、低級アルキル基、低級アルコキシ基、フェニル基、フェノキシ基、ビニル基、シアノ基、エステル基、アミド基、ニトロ基などによって置換されたものであってもよい。

前記一般式(I)で表わされるジヒドロキシジ

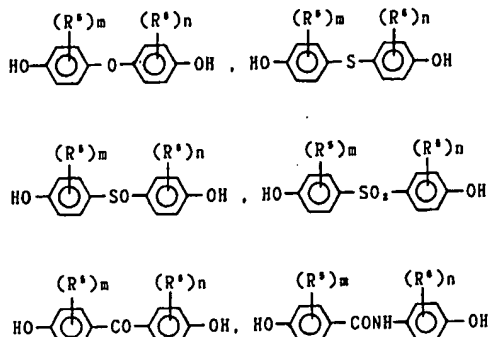
アリールアルカンとしては、例えば、炭素数1～4の低級アルキル基、炭素数1～4の低級アルコキシ基、シクロアルキル基又はフェニル基であって、これらは同じであってもよいし、たがいに異なってもよく、m及びnは1～4の整数で、mが2以上の場合には R^1 はそれぞれ異なるものであってもよいし、nが2以上の場合には R^2 はそれぞれ異なるものであってもよい)などのビスフェノール類などが好ましく用いられる。

これらの化合物の中で、2,2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパンであるビスフェノールA及び置換ビスフェノールA類が特に好適である。また、これらのジヒドロキシジアリールアルカンは単独で用いてもよいし、2種以上を組み合わせ用いてもよい。2種以上のジヒドロキシジアリールアルカンを用いる場合には、通常これらの2種以上の骨格を有する共重合体の芳香族ポリカーボネートが得られる。

また、前記一般式(II)で表わされるジヒドロキシジアリール化合物としては、例えば



で表されるジヒドロキシビフェニル類；



(式中の R^s 、 R^s 、 m 及び n は前記と同じ意味をもつ)などが挙げられる。

さらに本発明においては、前記のジヒドロキシジアリールアルカンが85モル%以上から成るジヒドロキシジアリール化合物とともに、分子内に

メタン；トリ(4-ヒドロキシフェニル)フェニル
メタン；ビス(2,4-ヒドロキシフェニル)ケトン；1,4-ビス(4',4"-ジヒドロキシトリフェニルメチル)ベンゼン；1,4-ジメチル-1,4-ビス(4'-ヒドロキシ-3-メチルフェニル)-6-ヒドロキシ-7-メチル-1,2,3,4-テトラリン；2,4,6-トリ(4'-ヒドロキシフェニルアミノ)-S-トリアジンなどが挙げられる。

一方、本発明のもう1つの原料であるジアリールカーボネートは、一般式



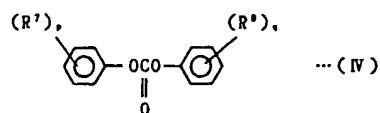
で表わされる芳香族モノヒドロキシ化合物の炭酸エステルであり、該式中の Ar^3 及び Ar^4 はアリール基であって、これらは同じであってもよいし、たがいに異なってもよい。また、前記 Ar^3 及び Ar^4 において、1つ以上の水素原子が、反応に悪影響を及ぼさない他の置換基、例えば、ハロゲン原子、低級アルキル基、低級アルコキシ基、フェニル基、フェノキシ基、ビニル基、シアノ基、エ

フェノール性とドロキシル基3個以上を含有する化合物を、該ジヒドロキシジアリール化合物に対して、0.01~3モル%程度の割合で用いることもできる。

このような3価以上の多価フェノールとしては、例えばフロログルシン；フロログルシド；4,6-ジメチル-2,4,6-トリ(4'-ヒドロキシフェニル)ヘプテン-2；2,6-ジメチル-2,4,6-トリ(4'-ヒドロキシフェニル)ヘプテン-3；4,6-ジメチル-2,4,6-トリ(4'-ヒドロキシフェニル)ヘプタン；1,3,5-トリ(4'-ヒドロキシフェニル)ベンゼン；1,1,1-トリ(4'-ヒドロキシフェニル)エタン；2,2-ビス(4,4-ビス(4'-ヒドロキシフェニル)シクロヘキシル)プロパン；2,6-ビス(2'-ヒドロキシ-5'-メチルベンジル)-4-メチルフェノール；2,6-ビス(2'-ヒドロキシ-5'-イソプロピルベンジル)-4-イソプロピルフェノール；ビス-(2-ヒドロキシ-3-(2'-ヒドロキシ-5'-メチルベンジル)-5-メチルフェニル)メタン；テトラ(4-ヒドロキシフェニル)

ステル基、アミド基、ニトロ基などによって置換されたものであってもよい。

このようなジアリールカーボネートとしては、例えば



(式中の R^7 及び R^8 は、それぞれ水素原子、ハロゲン原子、炭素数1~4の低級アルキル基、炭素数1~4の低級アルコキシ基、シクロアルキル基又はフェニル基、 p 及び q は1~5の整数で、 p が2以上の場合には R^7 はそれぞれ異なるものであってもよいし、 q が2以上の場合には R^8 はそれぞれ異なるものであってもよい)

で表わされる置換又は非置換のジフェニルカーボネート類が挙げられる。このジフェニルカーボネート類の中でも、ジフェニルカーボネートや、ジトリルカーボネート、ジ-*t*-ブチルフェニルカ

ーボネートのような低級アルキル置換ジフェニルカーボネートなどの対称型ジアリールカーボネートが好ましいが、特に最も簡単な構造のジアリールカーボネートであるジフェニルカーボネートが好適である。

これらのジアリールカーボネート類は単独で用いてもよいし、2種以上を組み合わせて用いてもよいが、反応系が複雑になり、あまり利点がないので、対称型のジアリールカーボネート1種を用いるのがよい。

本発明方法においては、予備重合工程で得られたプレポリマーを結晶化させたのち、固相重合させるが、該予備重合工程においては、ジヒドロキシジアリール化合物とジアリールカーボネートとを加熱下処理することによって、ジアリールカーボネートに基づくアリール基にヒドロキシル基の結合した化合物である芳香族モノヒドロキシ化合物を脱離させながら、プレポリマーを調製する。この予備重合工程で製造されるプレポリマーの重量平均分子量は、通常2,000~20,000、好ましく

は2,500~15,000、より好ましくは4,000~12,000の範囲で選ばれる。この重量平均分子量が2,000未満では固相重合の反応時間が長くなって好ましくないし、また、20,000より大きくする必要もない。

該予備重合反応は、熔融状態で実施されるのが好ましい。このような分子量の範囲のプレポリマーは、その熔融粘度がそれほど高くないため、工業的に実施することは容易である。

もちろん、この予備重合反応を実施する場合、反応に不活性な溶媒、例えば、塩化メチレン、クロロホルム、1,2-ジクロロエタン、テトラクロロエタン、ジクロロベンゼン、テトラヒドロフラン、ジフェニルメタン、ジフェニルエーテルなどを用いてもよいが、通常は無溶媒かつ熔融状態で実施される。

この予備重合反応におけるジアリールカーボネートと、ジヒドロキシジアリール化合物との使用割合(仕込比率)については、用いられるジアリールカーボネートとジヒドロキシジアリール化合物

物の種類や、反応温度、その他の反応条件によって異なるが、該ジアリールカーボネートは、ジヒドロキシジアリール化合物1モルに対して、通常0.9~2.5モル、好ましくは0.95~2.0モル、より好ましくは1.01~1.5モルの割合で用いられる。

このようにして得られるプレポリマーの末端は、通常、例えば一般式



(式中の Ar^1 は前記と同じ意味をもつ)

で表わされるアリールカーボネート基末端と、例えば一般式



(式中の Ar^1 は前記と同じ意味をもつ)

で表わされるジヒドロキシジアリール化合物に基づくヒドロキシル基末端とから成っている。このプレポリマーの全末端基中に占めるアリールカーボネート基末端の割合を50モル%より多くするためには、ジアリールカーボネートがジヒドロキシジアリール化合物に対して、反応系中で実質的

にある程度過剰量存在させて反応させることが必要である。このような意味において、反応系中に実質的に存在させるジアリールカーボネートの量はジヒドロキシジアリール化合物1モルに対して、1.00~1.10モルとなるように反応させることが好ましい。反応条件によっては、予備重合反応途中で、いずれかの成分の一部又は両方の成分の一部が留出してくる場合があるが、その場合には、所定の量比となるように、いずれかの成分を予備重合反応途中で追加することも好ましい方法である。

このように、アリールカーボネート基末端を全末端基中の50モル%より多くなるようにして予備重合を行うと、この工程でのプレポリマーの着色及び固相重合工程での芳香族ポリカーボネートの着色が大巾に抑制されるばかりでなく、得られた芳香族ポリカーボネートは、末端ヒドロキシル基の量が後記のように極めて少ないために耐熱水性などにおいて優れた物性を有することが分かった。

このようにプレポリマーの全末端基中に占める

アリールカーボネート基末端の割合は50モル%より多いことが必要であるが、このプレポリマー中のアリールカーボネート基末端の割合(x モル%)と、プレポリマー重量平均分子量(M_w)とが、式

$$50 < x \leq 100 \quad \cdots \text{(VII)}$$

(ただし、 $2,000 \leq M_w \leq 5,000$ の場合)

又は

$$0.002M_w + 40 \leq x \leq 100 \quad \cdots \text{(VIII)}$$

(ただし、 $5,000 < M_w \leq 20,000$ の場合)

を満たす関係にある場合には、着色がなく、耐熱性や耐熱水性などの物性の良好な芳香族ポリカーボネートが容易に得られることが分かった。

また、予備重合工程を実施する際の反応温度及び反応時間は、原料であるジヒドロキシジアリール化合物及びジアリールカーボネートの種類や量、必要に応じて用いられる触媒の種類や量、得られるプレポリマーの必要重合量、あるいは他の反応条件などによって異なるが、通常50～350℃、好ましくは100～320℃の範囲の温度で、通常1分

らのガスに同伴させて除去する方法や、減圧下にて反応を行う方法、及びこれらを併用した方法などが好ましく用いられる。

この予備重合反応は、触媒を加えずに実施することもでき、このことは特に好ましい実施形態の1つではあるが、必要に応じて重合速度を速めるために重合触媒を用いることもできる。このような重合触媒としては、この分野で用いられている重合触媒であれば特に制限はないが、水酸化リチウム、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、水酸化カルシウムなどのアルカリ金属及びアルカリ土類金属の水酸化物類；水酸化リチウム、水酸化ナトリウム、水酸化カルシウムなどのアルカリ金属及びアルカリ土類金属の水酸化物類；水酸化アルミニウムリチウム、水酸化ホウ素ナトリウム、水酸化ホウ素テトラメチルアンモニウムなどのホウ素やアルミニウムの水素化物のアルカリ金属塩、アルカリ土類金属塩、第四級アンモニウム塩類；リチウムメトキシド、ナトリウムエトキシド、カルシウムメトキシドなどのアルカリ金属及びア

ないし100時間、好ましくは2分ないし10時間の範囲で選ばれる。

プレポリマーを着色させないためには、できるだけ低温で、かつ短時間で予備重合反応を行うことが望ましく、したがって特に好ましい条件は、反応温度が150～280℃の範囲で、かつ反応時間が数分ないし数時間の範囲で選ばれる。本発明方法においては、この予備重合で比較的低分子量のプレポリマーを製造すればよいので、前記条件下で容易に必要な重合度を有する無色透明なプレポリマーを得ることができる。

この予備重合反応においては、反応の進行に伴って、ジアリールカーボネートに基づくアリール基にヒドロキシル基の結合した化合物である芳香族モノヒドロキシ化合物が生成してくるが、これを反応系外へ除去することによってその速度が高められるので、効果的なかきまぜを行うと同時に、窒素、アルゴン、ヘリウム、二酸化炭素などの不活性ガスや低級炭化水素ガスなどを導入して、生成してくる該芳香族モノヒドロキシ化合物をこれ

ルカリ土類金属のアルコキシド類；リチウムフェノキシド、ナトリウムフェノキシド、マグネシウムフェノキシド、 $\text{LiO}-\text{Ar}-\text{OLi}$ 、 $\text{NaO}-\text{Ar}-\text{ONa}$ (Arはアリール基)などのアルカリ金属及びアルカリ土類金属のアリーロキシド類；酢酸リチウム、酢酸カルシウム、安息香酸ナトリウムなどのアルカリ金属及びアルカリ土類金属の有機酸塩類；酸化亜鉛、酢酸亜鉛、亜鉛フェノキシドなどの亜鉛化合物類；酸化ホウ素、ホウ酸、ホウ酸ナトリウム、ホウ酸トリメチル、ホウ酸トリブチル、ホウ酸トリフェニルなどのホウ素の化合物類；酸化ケイ素、ケイ酸ナトリウム、テトラアルキルケイ素、テトラアリールケイ素、ジフェニル-エチル-エトキシケイ素などのケイ素の化合物類；酸化ゲルマニウム、四塩化ゲルマニウム、ゲルマニウムエトキシド、ゲルマニウムフェノキシドなどのゲルマニウムの化合物類；酸化スズ、ジアルキルスズオキシド、ジアリールスズオキシド、ジアルキルスズカルボキシレート、酢酸スズ、エチルスズトリブトキシドなどのアルコキシ基又はアリーロキ

シ基と結合したスズ化合物、有機スズ化合物などのスズの化合物類；酸化鉛、酢酸鉛、炭酸鉛、塩基性炭酸鉛、鉛及び有機鉛のアルコキシド又はアリーロキシドなどの鉛の化合物類；第四級アンモニウム塩、第四級ホスホニウム塩、第四級アルソニウム塩などのオニウム化合物類；酸化アンチモン、酢酸アンチモンなどのアンチモンの化合物類；酢酸マンガ、炭酸マンガ、ホウ酸マンガなどのマンガンの化合物類；酸化チタン、チタンのアルコキシド又はアリーロキシドなどのチタンの化合物類；酢酸ジルコニウム、酸化ジルコニウム、ジルコニウムのアルコキシド又はアリーロキシド、ジルコニウムアセチルアセトンなどのジルコニウムの化合物類などの触媒を用いることができる。

触媒を用いる場合、これらの触媒は1種だけを用いてもよいし、2種以上を組み合わせて用いてもよい。また、これらの触媒の使用量は、原料のジヒドロキシジアリール化合物に対して、通常、0.000001～1重量%、好ましくは0.000005～0.5

重量%の範囲で選ばれる。実質的に非晶質状態のものが多い。しかしながら、このような非晶質状態のプレポリマーは、目的とする芳香族ポリカーボネートのガラス転移温度付近の温度で熔融したり、融着してしまうので、そのままでは固相重合を実施することは実質的に不可能である。そのためにプレポリマーを結晶化させる結晶化工程が実施される。

本発明の予備重合工程では、全末端基中のアリーロカーボネート基末端が50モル%より多い比較的低分子量のプレポリマーが得られるが、ホスゲン法で製造された高分子量の芳香族ポリカーボネートの結晶化挙動が種々研究されているのとは対照的に、このような比較的低分子量のプレポリマーを結晶化させようとする試みは、これまでほとんどなされていなかった。

このようなプレポリマーを結晶化させる方法については特に制限はないが、本発明においては、溶媒処理法及び加熱結晶化法が好ましく用いられる。前者の溶媒処理法は、適当な溶媒を用いてプレポリマーを結晶化させる方法であり、具体的に

重量%の範囲で選ばれる。

このような触媒は、通常の場合、最終製品である芳香族ポリカーボネートの中にそのまま残存する。そして、通常、このような残存触媒はポリマー物性に悪影響を及ぼす場合があるので、触媒の使用量はできるだけ少ない方が好ましい。

本発明の方法では、予備重合工程では、比較的低分子量のプレポリマーを製造するだけでよいので、このような触媒を添加することなく、実質的に無触媒で実施するのが有利である。このことは本発明方法の大きな特徴の1つである。

このような予備重合工程を実施することによって、重量平均分子量(Mw)が2,000～20,000の範囲にあり、かつ、全末端基中に占めるアリーロカーボネート基末端の割合が50モル%より多いプレポリマーが容易に得られる。

該予備重合反応の好ましい実施態様においては、溶媒を用いないで熔融状態で行われるが、このようにして得られたプレポリマーを室温付近までそのまま冷却したものは、一般的に結晶化度の低い

プレポリマーを溶媒に溶解させたのち、この溶液から結晶性のプレポリマーを析出させる方法や、プレポリマーに対する溶解力の小さい溶媒を用いて、その溶媒がプレポリマー中に浸透して、プレポリマーを結晶化させるのに必要な時間、該プレポリマーを液状の溶媒又は溶媒蒸気に接触させる方法などが好ましく用いられる。

前記のプレポリマー溶液から結晶性のプレポリマーを析出させる方法としては、例えば、その溶液から溶媒を蒸発させるなどの手段によって除去する方法や、プレポリマーの貧溶媒を加える方法などがあるが、単に溶媒を除去する方法が簡単で好ましい。また、プレポリマー中に溶媒を浸透させてプレポリマーを結晶化させるのに必要な時間は、プレポリマーの種類や分子量、形状、あるいは用いる溶媒の種類、処理温度などによって異なるが、通常数秒ないし数時間の範囲で選ばれる。また処理温度は、通常-10～200℃の範囲で選ばれる。

このようなプレポリマーの溶媒処理のために使

用できる好ましい溶媒としては、例えば、クロロメタン、塩化メチレン、クロロホルム、四塩化炭素、クロロエタン、ジクロロエタン(各種)、トリクロロエタン(各種)、トリクロロエチレン、テトラクロロエタン(各種)などの脂肪族ハロゲン化炭化水素類；クロロベンゼン、ジクロロベンゼンなどの芳香族ハロゲン化炭化水素類；テトラヒドロフラン、ジオキサンなどのエーテル類；酢酸メチル、酢酸エチルなどのエステル類；アセトン、メチルエチルケトンなどのケトン類；ベンゼン、トルエン、キシレンなどの芳香族炭化水素類などが挙げられる。これらの溶媒は1種用いてもよいし、2種以上を混合して用いてもよい。

ブレポリマーの溶媒処理に用いられる溶媒の使用量は、ブレポリマーや溶媒の種類、必要結晶化度、処理温度などによっても異なるが、通常ブレポリマーに対して、重量基準で0.05~100倍、好ましくは0.1~50倍の範囲で選ばれる。

なお、塩化メチレンのような塩素系溶媒をブレポリマーの溶媒処理に用いても、本発明において

ートを意味する。

一方、加熱結晶化法は、該ブレポリマーを目的とする芳香族ポリカーボネートのガラス転移温度以上で、かつ該ブレポリマーが溶融しはじめる温度未満の範囲の温度において加熱することによって、結晶化させる方法である。この方法は、単にブレポリマーを加熱下で保持するのみで、結晶化させることができるので、極めて容易に工業的に実施しうる。このような簡単な方法によって、全末端基中のアリアルカーボネート基末端が50モル%より多い比較的低分子量の実質的に非晶性のブレポリマーを結晶化できることは、全く予想外のことであった。

この加熱結晶化を行う温度 $T_c(^{\circ}\text{C})$ については、前記したように、目的とする芳香族ポリカーボネートのガラス転移温度以上で、かつ該ブレポリマーの溶融温度 $T_m(^{\circ}\text{C})$ 未満の範囲であればよく特に制限はないが、低い温度ではブレポリマーの結晶化速度が遅いので、特に好ましい加熱結晶化温度 $T_c(^{\circ}\text{C})$ は、式

はブレポリマーの分子量が比較的低いため、該塩化メチレンを結晶化ブレポリマー中に残存させないようにすることは比較的容易である。ホスゲン法においては、高分子量の芳香族ポリカーボネート中から塩化メチレンを留去する必要があるが、これを完全に除去することが困難である。これに対し、本発明方法においては、結晶化工程での留去がたとえ不完全であっても、引続いて実施される固相重合工程で塩化メチレンをほぼ完全に除去することができる。したがって、このようにして製造された芳香族ポリカーボネート中には塩素系溶媒に起因する塩素化合物は実質的に含有されない。非塩素系の溶媒を用いる場合には、原料として塩素原子を含むジヒドロキシジアリアル化合物又はジアリアルカーボネートを用いないかぎり、全く塩素原子を含まない芳香族ポリカーボネートが得られるのはもちろんのことである。なお、本発明という実質的に塩素原子を含まないポリカーボネートとは、塩素原子の含有量がポリマーに対して、重量基準で1 ppm以下であるポリカーボネ

$$T_m - 50 \leq T_c < T_m \quad \dots (II)$$

で示される範囲で選ばれる。

このブレポリマーの加熱結晶化は、前記範囲におけるある温度を一定に保持して実施してもよいし、温度を連続的又は不連続的に変化させながら実施してもよく、また、これらを組み合わせた方法で実施することもできる。温度を変化させながら実施する方法としては、加熱結晶化の進行に伴って、一般にブレポリマーの溶融温度が上昇していくので、この上昇速度と同じような速度で温度を上昇させながら加熱結晶化させる方法が特に好ましい。

このように温度を変化させながら加熱結晶化させる方法は、一定の温度下での加熱結晶化法に比べて、ブレポリマーの結晶化速度が速く、かつその溶融温度をより高めることができる。加熱結晶化の時間は、ブレポリマーの化学組成や触媒の有無、結晶化温度や結晶化方法などにより異なるが、通常1~200時間の範囲である。

このような結晶化工程を経たブレポリマーが結

晶化していることは、該プレポリマーの透明性がなくなっていることから容易に判定することができるが、もちろんX線回折によっても確認することができる。例えばジヒドロキシジアリール化合物としてビスフェノールAを、ジアリールカーボネートとしてジフェニルカーボネートを用いて、予備重合を行うことによって得られたプレポリマーは、非晶性であってX線回折パターンには結晶性を示すピークは認められないが、結晶化工程後のプレポリマーのX線回折パターンには、 2θ 約 17° を種ピークとする結晶性パターンが出現している。

このように、結晶化工程によって、非晶性であったプレポリマーは結晶化するが、その結晶化の度合は、原料として用いるジヒドロキシジアリール化合物及びジアリールカーボネートの種類や、プレポリマーの重合度や、触媒の有無、結晶化条件などによって異なるが、結晶化度として通常3～75%の範囲である。

このような範囲の結晶化度を有する結晶化プレ

本発明でいう結晶化プレポリマーの結晶化度とは、完全非晶性プレポリマーと結晶化プレポリマーの粉末X線回折図（例えば第1図と第2図、又は第3図と第4図）を用いて、次に示す方法により得られた値のことを意味するものとする。

一般的に、結晶性高分子にX線を投射すると、散乱X線が観測されるが、これは結晶部分に起因する結晶散乱と、非晶部分に起因する非晶散乱の和として現われるものである。結晶部分及び非晶部分の重量をそれぞれ M_c 、 M_a とし、それらに比例するX線散乱強度をそれぞれ I_c 、 I_a とし、 I_c と I_a とが分散できたとすると結晶化度 $X_c(\%)$ は

$$X_c = \frac{M_c}{M_c + M_a} \times 100 = \frac{I_c}{I_c + K I_a} \times 100$$

$$K = \frac{I_{100c}}{I_{100a}}$$

（ I_{100c} は完全結晶の単位質量当りの結晶散乱強度を、また I_{100a} は完全非晶の単位質量当りの非晶散乱強度を表わす）

で与えられる。

しかしながら、本発明においてはすべての結晶

ポリマーを用いて、次の固相重合工程によって、高分子量化させていくことは、もちろん可能であるが、本発明においては、工業的に実施する場合に有利な点から、該結晶化度は5～55%、好ましくは10～45%の範囲で選ばれる。この結晶化度が5%未満の結晶化プレポリマーでは、その熔融温度があまり高くないので、固相重合時に融着して固相重合ができなくなったり、さもないれば該プレポリマーを融着させないような比較的低い温度で極めて長時間固相重合を行う必要があり、工業的に実施するには不利であるし、55%を超えると固相重合速度が遅くなるので、長時間を要して固相重合させなければならず、工業的に実施するには不利となる。

化プレポリマーは $K=1$ の値をもつものであると仮定し、次の式により結晶化度 $X_c(\%)$ を求めた。

$$X_c = \frac{I_c}{I_c + I_a} \times 100$$

X線回折計を用いて得られる全回折強度曲線は空気による散乱、原子の熱運動に起因する散乱、コンプトン散乱などにもとづく、いわゆるバックグラウンドと、結晶散乱強度と非晶散乱強度の和として表わされたものであるから、これから結晶化度を求めるには各成分を分離する必要がある。

本発明で用いた具体的な方法は、例えば第1図と第2図を用いて次のような方法で行った。

結晶化プレポリマーの粉末X線回折図（第2図）において、 $2\theta = 10^\circ$ の点(P)と $2\theta = 35^\circ$ の点(Q)を結ぶ直線PQ（ベースライン）を引く。結晶散乱強度がゼロと考えられる $2\theta = 15^\circ$ での回折強度曲線上及びベースライン上の点をそれぞれ(R)、(S)とする。

同様にして、完全非晶性プレポリマー（プレポ

リマーを280~300℃で溶融させて厚さ約1mmの膜状にしたものを、その温度から0℃に急冷させて完全に非晶化させたもの)の粉末X線回折図(第1図)において、直線KL(ベースライン)と2 θ = 15°での回折強度曲線上及びベースライン上の点(M)及び(N)を得る。

I_1 = 点(M)での回折強度

B_1 = 点(N)での回折強度

I_2 = 点(R)での回折強度

B_2 = 点(S)での回折強度

y = 回折強度曲線KMLと直線KLで囲まれた面積

z = 回折強度曲線PRQと直線PQで囲まれた面積

とすれば、本発明でいう結晶化度 $X_c(\%)$ は次式で与えられる。

$$X_c(\%) = \frac{1}{z} \left(z - y \times \frac{I_2 - B_2}{I_1 - B_1} \right) \times 100$$

この方法で得られた実施例1の結晶化ブレポリマーの結晶化度は約30%であった。

図では、芳香族モノヒドロキシ化合物を脱離させながら重縮合する反応速度が、ジアリールカーボネートを脱離させながら重縮合する反応速度に対して、通常、数倍ないし数十倍も大きいことが分かった。

したがって、アリールカーボネート末端基の存在量がヒドロキシル末端基の存在量よりも多い結晶化ブレポリマーを固相重合させることを特徴とする本発明の方法においては、目的の分子量に到達した段階でヒドロキシル末端基の量を極めて少なくすることができる。本発明方法で製造される芳香族ポリカーボネートの末端ヒドロキシル基の量は、用いられる結晶化ブレポリマーの分子量とアリールカーボネート末端基の量や、固相重合温度、固相重合時間、固相重合方法などの固相重合条件や、到達目的分子量などによって異なるが、通常、ポリマーに対して0.03重量%以下、好ましくは0.01重量%以下であり、特に好ましくは0.005重量%以下である。このようなヒドロキシル末端基の極めて少ない芳香族ポリカーボネートが容易

このようにして得られた結晶化したブレポリマーを、その溶融温度より低い温度で固相状態に保ちながら固相重縮合させることによって、容易に高分子量の芳香族ポリカーボネートにすることができる。

この固相重合工程においては、結晶化ブレポリマー中に存在する2種類の末端基、すなわち、アリールカーボネート末端基とヒドロキシル末端基が、主として次に示す2つの型の反応を行いながら、重縮合が進行しているものと考えられる。すなわちヒドロキシル末端基がアリールカーボネート末端基と反応して、ジアリールカーボネートに基づくアリール基にヒドロキシル基の結合した芳香族モノヒドロキシ化合物を脱離させながら重縮合する反応と、アリールカーボネート末端基が他のアリールカーボネート末端基と反応して、ジアリールカーボネートを脱離させながら重縮合が進行する自己縮合反応の2つの型の反応が起っているものと考えられる。

本発明において、固相重合が実施できる温度範

に得られる。

このことは、本発明方法によれば、大部分の末端基が、安定な末端基であるアリールカーボネート基から成っている物性的に優れた芳香族ポリカーボネートが容易に得られることを表わしている。

該固相重合工程においては、反応によって副生してくる芳香族モノヒドロキシ化合物又はジアリールカーボネート若しくはその両方を系外に抜き出すことによってその反応が促進される。そのためには、窒素、アルゴン、ヘリウム、二酸化炭素などの不活性ガスや、低級炭化水素ガスなどを導入して、ジアリールカーボネートや芳香族モノヒドロキシ化合物をこれらのガスに随伴させて除去する方法や、減圧下に反応を行う方法、及びこれらを併用した方法などが好ましく用いられる。また、同伴用のガスを導入する場合には、これらのガスを、反応温度付近の温度に加熱しておくことが好ましい。

この固相重合反応を実施する場合の結晶化ブレポリマーの形状については特に制限はないが、大

きな塊状のものは反応速度が遅くかつ取扱いが面倒であるなどの点から好ましくなく、ペレット状、ビーズ状、顆粒状、粉末状などの形状のものが好適である。また、結晶化後の固体状のプレポリマーを適当な大きさに破砕したものも好ましく用いられる。溶媒処理によって結晶化させた結晶化プレポリマーは通常、多孔質の顆粒状又は粉末状で得られ、このような多孔質のプレポリマーは、固相重合の際に副生してくる芳香族モノヒドロキシ化合物やジアリールカーボネートの抜き出しが容易であるので、特に好ましい。

該固相重合反応を実施する際の反応温度 $T_p(^{\circ}\text{C})$ 及び反応時間については、結晶化プレポリマーの種類(化学構造、分子量など)や形状、結晶化プレポリマー中の触媒の有無や種類や量、必要に応じて追加される触媒の種類や量、結晶化プレポリマーの結晶化の度合や熔融温度 $T_m(^{\circ}\text{C})$ の違い、目的とする芳香族ポリカーボネートの必要重合度、あるいは他の反応条件などによって異なるが、通常目的とする芳香族ポリカーボネートのガラス転

ましく用いられる。

また、プレポリマーの結晶化を加熱結晶化によって実施する場合は、所定の結晶化度に到達させるための単なる加熱操作に引続いて、系を減圧にしたり、系中に随伴用の加熱ガスを導入することによって系中から芳香族モノヒドロキシ化合物やジアリールカーボネートを抜き出し、固相重合を行うこともできる。

本発明における固相重合反応は、触媒を添加しなくても十分な速度で進行させることができ、これが最も好ましい実施態様であるが、さらに反応速度を高める目的で触媒を使用することもできる。前記予備重合工程で触媒を使用したならば、通常、生成するプレポリマー中に触媒が残存するので、新たに触媒を加える必要もないが、なんらかの理由で触媒が除去されたり、活性が低下している場合もあるので、その際には必要に応じて、適当な触媒を加えることもできる。この場合、液状又は気相状態にした触媒成分をプレポリマーに加えることも好ましい方法である。このような触媒成分

移温度以上で、かつ固相重合中の結晶化プレポリマーが熔融しないで固相状態を保つ範囲の温度、好ましくは、式

$$T_m' - 50 \leq T_p < T_m' \quad \dots (X)$$

で示される範囲の温度において、1分ないし100時間、好ましくは0.1~50時間程度加熱することにより、固相重合反応が行われる。

このような温度範囲としては、例えばビスフェノールAのポリカーボネートを製造する場合には、約150~260 $^{\circ}\text{C}$ が好ましく、特に約180~230 $^{\circ}\text{C}$ が好ましい。

該固相重合工程では、重合中のポリマーにできるだけ均一に熱を与えるためや、あるいは副生する芳香族モノヒドロキシ化合物やジアリールカーボネートの抜き出しを有利に進めるために、有効なかくはんを行うことは好ましい方法である。このかくはん方法としては、例えばかくはん翼による方法や反応器自身が回転する構造の反応器を用いる方法などの機械的かくはんによる方法、あるいは、加熱ガスによって流動させる方法などが好

としては、予備重合工程で用いることのできる前記のようなものを挙げることができる。

このようにして、固相重合工程を実施することによって、プレポリマーの重合度を上げることができる一般に工業的に有用な芳香族ポリカーボネートの重量平均分子量は、6,000~200,000程度であり、好ましくは10,000~50,000程度、より好ましくは15,000~40,000程度であるが、本発明のプレポリマーの固相重合法によって、このような重合度のポリカーボネートが容易に得られる。

このような固相重合によって製造された芳香族ポリカーボネートの形状は、用いた結晶化プレポリマーの形状にも依存する場合があるが、通常、ビーズ状、顆粒状、粉末状などのいわゆる粉体である。結晶化プレポリマーの固相重合によって得られた芳香族ポリカーボネートの結晶化度は、通常、元のプレポリマーの結晶化度より増大していることから、本発明方法では通常、結晶性芳香族ポリカーボネート粉体が得られることになる。

もちろん、固相重合によって所定の分子量に達

した結晶性芳香族ポリカーボネート粉体を冷却せずにそのまま押出機に導入してペレット化することもできるし、冷却せずに直接成形機に導入して成形することも可能である。

本発明方法は、予備重合と固相重合によって所望の平均分子量を有する芳香族ポリカーボネートを製造する方法であるが、重合に寄与する予備重合と固相重合の割合を広い範囲で変えることが可能である。

本発明を実施するに当って、使用される反応装置の形式は、予備重合、結晶化及び固相重合のいずれの工程においても、回分式、流通式、及びこれらを併用した方式のものなど、いずれの方法のものであってもよい。

また予備重合工程では比較的低分子量のプレポリマーを製造するだけであるので、溶解法といわれるいわゆるエステル交換法などの高温熔融重合で必要とされるような高粘度流体用の高価な反応装置は不要である。さらに、結晶化工程ではプレポリマーを単に溶媒処理や加熱処理をすれば結晶

分子量分布とされている。分子量分布の小さいポリマーは優れた特徴をもつことは予測されているが、実際的には M_w/M_n の値が2.5以下、特に2.4以下のポリマーを製造することは困難である。既存の方法、例えばいわゆる溶解法といわれるエステル交換法では、重合末期に非常に著しく高粘度になるために、反応が不均一になりやすく、そのために分子量分布を小さくすることは不可能であり、得られるポリカーボネートは、通常 $M_w/M_n > 2.0$ である。また、現在工業的に実施されているホスゲン法でも、この値は2.4~3.5であり、通常は2.5~3.2の範囲である。これに対し、本発明方法では、 $M_w/M_n = 2.2 \sim 2.5$ の芳香族ポリカーボネートも容易に得られる。このことは、プレポリマーのように比較的低分子量体では、分子量分布の小さいものが容易に得られることに起因していると考えられる。

さらに、本発明方法で非晶性の芳香族ポリカーボネート、例えば最も重要なポリカーボネートであるビスフェノールAのポリカーボネートを製造

化できるので特別な装置はなんら必要としない。さらに固相重合工程では、実質的に結晶化プレポリマーを加熱でき、副生する芳香族モノヒドロキシ化合物やジアリールカーボネートなどを除去できるような装置であれば重合が可能である。

このように本発明方法は特別な工夫を要しない簡単な装置で実施することができ、工業的に極めて有利である。

また、本発明方法では、芳香族ポリカーボネートの分子量分布が小さいものから、大きいものまで比較的自由に製造できる。これは、例えば分子量分布の小さいプレポリマーを用いれば、分子量分布の小さい芳香族ポリカーボネートが得られ、分子量分布の広いプレポリマーを用いれば分子量分布の広い芳香族ポリカーボネートが得られるからである。このことは本発明の大きな特徴の一つである。分子量分布を表わす尺度としては通常、重量平均分子量(M_w)と数平均分子量(M_n)との比 M_w/M_n の値が用いられており、縮合系ポリマーの場合、この値が2のときに理論的に最も小さい

する場合、無色透明なものが得られることも、本発明の大きな特徴である。ビスフェノールAとジフェニールカーボネートから、ビスフェノールAのポリカーボネートを製造するいわゆる溶解法では、300℃付近の高温下で、高粘度物を1mmHg以下の高真空下で長時間反応させる必要があるため、ポリマーの熱分解や微量の融解のために、生成するポリカーボネートがどうしても淡黄色に着色するという欠点があったが、本発明の方法では、予備重合工程が例えば250℃以下、好ましくは240℃以下の比較的低温で短時間で実施できることと、結晶化工程及び固相重合工程も例えば230℃以下の比較的低温度で実施できることから、溶解法のエステル交換法でみられるようなポリマーの変性がほとんど起らないからである。したがって、固相重合後の結晶性のポリマーは黄色味のない白色であり、また、この結晶性のポリマーを熔融温度以上に加熱すれば、容易に非晶質化し、無色透明のビスフェノールAのポリカーボネートが得られる。

本発明方法においては、前記一般式(1)で表わ

されるジヒドロキシジアリールアルカン85モル%以上及び該アルカン以外のジヒドロキシジアリール化合物15モル%以下から成るジヒドロキシジアリール化合物の骨格を含む高分子量の種々の芳香族ポリカーボネートが容易に製造されるが、これらの中で重量平均分子量(M_w)が10,000~200,000でかつヒドロキシル基末端がポリマーに対して、0.01重量%以下である結晶性芳香族ポリカーボネート粉体は、ペレット化することも可能であるし、またペレット化せずに直接成形することによって物性的に優れた芳香族ポリカーボネート成形体を製造することもでき、さらには他のポリマーとの混練によるポリマーアロイの製造にも粉体であるため直接混合性良く混練できるので、工業的に使用する場合、特に重要である。

また、塩素原子を含まないジヒドロキシジアリール化合物とジアリールカーボネートからは、全く塩素原子を含まない芳香族ポリカーボネート粉体も得られ、これらの芳香族ポリカーボネート粉体は特に、光学機器やエレクトロニクス用材料と

真空が可能な高価な高粘度リアクターが必要であり、しかも、ポリマーが高温での熱劣化を受けて黄変しやすいという欠点があるが、本発明の方法は、特別な装置も不要であり、また得られる芳香族ポリカーボネートも優れた品質のものである。

実施例

次に実施例により本発明をさらに詳細に説明するが、本発明はこれらの例によってなんら限定されるものではない。

なお、分子量はゲルパーミエーションクロマトグラフィー(GPC)で測定した重量平均分子量(M_w)の値で示し、数平均分子量(M_n)との比(M_w/M_n)もGPCで得られた値である。また、予備重合反応装置、固相重合反応装置のいずれも、脱酸素及び乾燥に十分留意し、かつ反応中の酸素や水などの混入をできるだけ少なくするように工夫したものをを用いた。

また、プレポリマー及び芳香族ポリカーボネート中の末端基であるアリールカーボネート基とヒドロキシル基の割合は、高速液体クロマトグラフ

して重要である。

発明の効果

芳香族ポリカーボネートの既存の工業的製法であるホスゲン法においては、塩化ナトリウムなどの電解質や塩素を含む副生物が生成し、これらの不純物が必然的に樹脂中に含まれている。また、溶媒として大量に用いている塩化メチレンなどの含塩素化合物も樹脂中に残存している。これらの不純物は樹脂物性に悪影響を及ぼすので、ホスゲン法においては樹脂中のこれらの含有量を低下させるために、複雑で費用のかかる洗浄や除去工程を実施しているが、これらの不純物を完全に除去することは不可能である。

これに対して、本発明方法で得られる芳香族ポリカーボネートには、このような不純物は全く存在しないので、品質的に優れているだけでなく、当然のことながら、これらを分離する面倒な工程が不要であるため、本発明方法は工業的に有利である。

さらに、熔融法のエステル交換法では高温・高

一による測定と、A.Horbachらの方法(フェノール性-OH基の定量方法で、プレポリマー又はポリマーを酢酸性塩化メチレンに溶解させたのち、 $TiCl_4$ を加え、生成した赤色錯体を546nmの波長の光で比色定量する方法、Makromol. Chem., 88, 215(1965))で測定したものである。結晶化度は、非晶性プレポリマーと結晶化プレポリマーの粉末X線回折図を用いて、前記の方法により算出した値である。

なお、W%は重量%を表す。

実施例1

2,2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン(以下、ビスフェノールAという)68.4g、ジフェニルカーボネート77.0gをかくはん装置、ガス導入口、ガス吸引口付の500mlの三つ口フラスコに入れ、減圧脱気、乾燥窒素導入を数回繰り返したのち、該フラスコを180~190℃の油浴に入れ、内容物を熔融後、減圧脱気、乾燥窒素導入を行った。次いで浴温を230℃に上げ、かきまぜ下に、乾燥窒素を2.5Nl/hrで導入して、生成してくるフェ

ノールを留出させた。約 5 0 分後に、反応系を減圧にし、2 ~ 5 mmHg で約 1 5 分間かきまぜることによって、フェノール及びジフェニルカーボネートを留出させた。この結果、 $M_w = 6,200$ の無色透明なブレポリマー 7 6 g が得られた。

このブレポリマーの末端基の割合は —OCOPh 基
 $\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{O} \end{array}$
 (Ph はフェニル基) が 7 2 モル % で、 —OH 基が 2 8 モル % であった。

次に、このブレポリマーをフラスコより取り出し、粉碎したのち、アセトン (250 ml) 中に浸せきすることによって、結晶化させた。結晶化はただちに進行しはじめ、約 3 0 分間で十分結晶化していたが、さらに、1 時間浸せきしておいた。このようにして得られた白色の粉末状のブレポリマーをろ過したのち乾燥した。このブレポリマーの結晶化工程前後の X 線回折パターンをそれぞれ第 1 図及び第 2 図に示す。また、結晶化ブレポリマー中の末端基の割合は、非晶性のブレポリマーとほとんど変化していなかった。

25,000 に若干低下していたが、クレーズの発生や、着色は全く認められなかった。

比較例 1

実施例 1 と同様な方法により予備重合操作と類似の操作を行うことによって、熔融重合反応を行った。すなわち、230°C で乾燥窒素 2 5 ml/hr を導入しながらかきまぜ下に約 5 0 分間反応させたのち、反応系を 2 ~ 5 mmHg の減圧にし、約 1 5 分間、次いで反応温度を 280°C に上げた。次に 280°C、1 mmHg で 1 時間反応させたのち、300°C、1 mmHg で 3 時間反応させた。冷却後、非晶性のポリカーボネート ($M_w = 26,000$ 、 $M_w/M_n = 2.8$) が得られた。このポリカーボネートは淡黄色に着色しており、ヒドロキシル基末端はポリマーに対して 0.08 W % であった。このポリカーボネートを射出成形した試験片を用いて、実施例 1 と同様な方法により耐熱水性試験を行った結果、分子量 (M_w) は 18,000 に低下しており、しかも一部クレーズが発生していた。また、黄色の着色度も増加していた。

次に、この粉末状の結晶化ブレポリマー (結晶化度は、第 1 図及び第 2 図を用いて前記の方法から算出して約 3 0 % であった) を予備重合装置と全く同様なフラスコに入れ、2 ~ 5 mmHg の減圧下、少量の乾燥窒素を導入しながら、フラスコを 190°C の油浴に入れ、かきまぜながら 5°C/hr で昇温した。220°C に達したのち、さらに 8 時間この操作を続けることによって固相重合を行ったところ、 $M_w = 28,000$ ($M_w/M_n = 2.4$) の白色の結晶性ポリカーボネート粉体を得られた。

このポリカーボネート中のヒドロキシル基末端は、ポリマーに対して 0.001 W % であった (市販のポリカーボネートは、この値が約 0.01 ~ 0.05 W % であった)。

この白色の結晶性ポリカーボネート粉体を通常の手法により射出成形した試験片は無色透明で強靱なものであった。

この試験片を、水の入ったオートクレーブに入れ、120°C に加熱することによって耐熱水性試験を行ったところ、5 0 時間後、分子量 (M_w) は

実施例 2 ~ 6、比較例 2 ~ 3

ビスフェノール A 11.4 kg、ジフェニルカーボネート 11.6 kg を 2 5 l のガラスライニング製のリアクターに入れ、減圧脱気と乾燥窒素導入を数回繰り返したのち、該リアクターを 180 ~ 190°C に加熱し、内容物を溶融後、減圧脱気と乾燥窒素導入を数回繰り返した。次いでリアクター内部の温度を 230 ~ 235°C に上げ、かきまぜ下に、乾燥窒素を 200 ml/hr で 2 時間導入したのち、反応系を減圧にし、5 ~ 10 mmHg で 2 時間反応させることによって一部ジフェニルカーボネートを含むフェノールを留出させた。その後、リアクター内を乾燥窒素で 2 ~ 3 kg/mm に加圧することによって、リアクターの下部よりブレポリマーを窒素雰囲気中に排出した。このようにして得られた無色透明なブレポリマーは、 $M_w = 6,000$ で、 —OCOPh 基末端の割合
 $\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{O} \end{array}$
 は 7 0 モル % であった。このブレポリマーを粉碎したのち、その 100 g ずつを用いて、種々の結晶化度を有する結晶化ブレポリマーを得た。次いで、

実施例 1 と同様な方法により固相重合を行った。その結果を第 1 表に示す。ただし、実施例 2 及び比較例 2 では、温度プロファイルを、180℃で 5 時間保持後、5℃/hr で昇温、210℃で 10 時間保持とした。なお、比較例 2 では途中でプレポリマーの融着が起り、固相重合を実施することは不可能であったが、実施例 2 においては、一部プレポリマーの融着が起ったが、固相重合は可能であった。

第 1 表

例	結晶化度 (%)	M_w	M_w/M_n
実施例 2	5	19,000	2.48
実施例 3	10	21,100	2.44
実施例 4	19	26,300	2.35
実施例 5	33	27,000	2.33
実施例 6	45	20,800	2.36
実施例 7	55	11,000	2.28
比較例 2	3	途中で融着して固相重合不可能	
比較例 3	59	8,200	1.86

実施例 1 と同様な方法により、予備重合を行い $M_w=6,200$ 、末端-OCOPh 基 7.1 モル% から成る非晶性プレポリマーを得た。次いで、浴温を 180℃ に下げ、常圧の乾燥窒素雰囲気下で、36 時間静置することによって加熱結晶化を行った結果、結晶化約 17% の結晶化プレポリマーを得た。この結晶化度プレポリマーをフラスコより取り出し、粉碎したのち、実施例 1 と同様な方法により固相重合を行った結果、 $M_w=25,500$ ($M_w/M_n=2.35$) の白色の結晶性ポリカーボネート粉体が得られた。末端ヒドロキシル基は、ポリマーに対して 0.002 W% であった。

なお、このポリマーの射出成形試験片の耐熱水性試験を実施例 1 と同様な方法で行った結果、分子量の若干の低下 ($M_w=23,000$) は認められたものの、クレーズの発生や着色は全く認められなかった。

実施例 9

ビスフェノール A 68.4g、ジフェニルカーボネ

また、比較例 3 は、結晶化度が 55% を超える結晶化プレポリマーの場合、固相重合速度が極端に遅くなることを示している。

なお、結晶化度が 10% 以下の結晶化プレポリマーは、アセトン飽和蒸気中に非晶性プレポリマーを保持することによって製造した。また、結晶化度が 45% 以上の結晶化プレポリマーは、アセトン浸せきによって得られた結晶化度 33% の結晶性プレポリマーを窒素雰囲気下、190℃で所定時間静置しておくことによって製造した。

これらの実施例に用いられた非晶性プレポリマーは室温の窒素雰囲気中に排出して得られたものであるが、完全に非晶性であった。これは、このプレポリマーを 280℃で再熔融したのち、氷水中に入れて急冷した完全非晶性プレポリマーの粉末 X 線回折パターン (第 3 図) と全く同じパターンを示すことから確認された。なお実施例 5 に用いた結晶化度 33% の粉末 X 線回折パターンを第 4 図に示す。

実施例 8

ート 90g を用いた以外は、実施例 1 と同様な方法により、 $M_w=4,000$ の無色透明なプレポリマーを得た。このプレポリマーを粉碎したのち、メチルエチルケトンに浸せきすることによって、結晶化度約 28% の結晶化プレポリマーを得た。この結晶化プレポリマー中の-OCOPh 基末端の割合は、

95 モル% で、ヒドロキシル基末端は 5 モル% であった。次いで、この結晶化プレポリマーを実施例 1 と同様な方法によって固相重合を行った。ただし、220℃では 20 時間反応させた。その結果、 $M_w=21,000$ ($M_w/M_n=2.2$) の白色の結晶性ポリカーボネート粉体が得られた。このポリカーボネートのヒドロキシル基末端はほとんど検出することができなかった。

実施例 10

ビスフェノール A 68.4g、ジフェニルカーボネート 70.6g を用いた以外は、実施例 1 と同様な方法により予備重合を行い、 $M_w=8,100$ ($M_w/M_n=1.82$) の無色透明なプレポリマーを得た。このプ

レポリマーを230℃に加熱したままフラスコ下部のノズルより、かくはん翼を備えた1ℓフラスコ中に排出した。このフラスコ中にはアセトン500mlがはいっており、かきまぜ下にプレポリマーの結晶化を行うことにより、結晶化と粉碎を同時にに行った。このようにして得られた結晶化プレポリマーは、結晶化度が31%で、フェニルカーボネート基(-OCOPh)の割合が62モル%であつた。

この結晶化プレポリマーを用いて実施例1と同様な方法により、固相重合を行った結果、 $M_w=32,000$ ($M_w/M_n=2.45$)の白色の結晶性ポリカーボネート粉体を得られた。このポリカーボネートのヒドロキシル基末端は、ポリマーに対して0.002W%であった。

実施例11

ビスフェノールA 68.4g、ジフェニルカーボネート67.5gを用い、予備重合の減圧下での反応時間を約10分間にしたこと以外は、実施例1と同様な予備重合及び結晶化操作を行うことにより、

た以外は、実施例1と同様な方法によって固相重合を行った結果、 $M_w=75,000$ ($M_w/M_n=3.0$)の白色の結晶性ポリカーボネート粉体を得た。このポリカーボネートのヒドロキシル基末端はポリマーに対して0.003W%であった。

比較例4

ビスフェノールA 68.4g、ジフェニルカーボネート65.4gを用いた以外は、実施例1と同様な操作により予備重合と結晶化を行った結果、 $M_w=3,500$ 、フェニルカーボネート基末端の割合が40モル%の結晶化プレポリマー(結晶化度38%)を得た。この結晶化プレポリマーを220℃で12時間反応させたこと以外は、実施例1と同様な操作により固相重合を行ったが、生成したポリマーの $M_w=11,000$ ($M_w/M_n=1.9$)であり、ヒドロキシル基末端の全末端基に対する割合は80モル%に達していた。また、このポリマーはわずかではあるが、黄色に着色していた。

実施例13

ビスフェノールA 68.4g、ジフェニルカーボネ

$M_w=2,300$ ($M_w/M_n=1.5$)、結晶化度35%、全末端基に対するフェニルカーボネート基末端の割合が52モル%の結晶化プレポリマーを得た。次に、この結晶化プレポリマーを190℃で4時間、200℃で4時間、210℃で4時間反応させた以外は、実施例1と同様な方法によって固相重合を行った結果、 $M_w=25,000$ ($M_w/M_n=2.33$)の白色の結晶性ポリカーボネート粉体を得た。このポリカーボネートのヒドロキシル基末端は、ポリマーに対して0.02W%であった。

実施例12

ビスフェノール68.4g、ジフェニルカーボネート68.5gを用い、予備重合の減圧下での反応時間を約20分間にしたこと以外は、実施例1と同様な方法により予備重合及び結晶化操作を行うことにより、 $M_w=7,800$ 、結晶化度31%、全末端基に対するフェニルカーボネート基末端の割合が58モル%の結晶化プレポリマーを得た。この結晶化プレポリマーを190℃から220℃まで6℃/hrで昇温及び220℃で5時間保持しながら反応させ

て77.0gを用い、実施例1と同様な操作を行うことによって、予備重合を行った。ただし、250℃で乾燥窒素の流通下にフェノールを留出させたのち、2~5mmHgの減圧下に約30分間かきまぜながら、フェノール及びジフェニルカーボネートを留出させた。この結果 $M_w=15,000$ の無色透明なプレポリマーが得られた。このプレポリマーを塩化メチレンに溶解させたのち、塩化メチレンを留去することによって、白色の結晶化プレポリマーを得た(結晶化度35%、フェニルカーボネート基末端の割合80モル%)。

この結晶化プレポリマーを粉碎したのち、実施例1と同様な方法で固相重合を行った結果、 $M_w=38,000$ ($M_w/M_n=2.65$)の白色の結晶性のポリカーボネート粉体を得られた。このポリカーボネート中の、ヒドロキシル基末端はほとんど検出できなかった。

実施例14

ビスフェノールA 68.4g、ジフェニルカーボネート77.0gを用い、実施例1と同様な方法で予備重

合を行った。ただし、2～5 mmHgの減圧下でのかきまぜを約5分間で行った。この結果、 $M_w=2,900$ の無色透明なプレポリマーが得られた。このプレポリマーをテトラヒドロフランに浸せきすることによって結晶化させた。次いで、テトラヒドロフランを留去したのち、得られた粉末状の結晶化プレポリマー（結晶化度26%、フェニルカーボネート基末端の割合60モル%）を用いて、実施例1と同様な方法で固相重合を行った結果、 $M_w=21,000$ ($M_w/M_n=2.23$)の白色の結晶性ポリカーボネート粉体を得られた。このポリカーボネートのヒドロキシル基末端はポリマーに対して、0.008W%であった。

実施例 15

ビスフェノール A 1 kgに0.5gのナトリウムメトキシドを加え、熔融下に均一にかきまぜることによって融媒混合物を調製した。この混合物0.5g、ビスフェノール A 68.4g、ジフェニルカーボネート77.0gを用いて、実施例1と同様にして予備重合を行った結果、 $M_w=8,800$ の無色透明なプレポリマー

ただし、減圧度は1～2 mmHgに保った。この結果、 $M_w=28,000$ ($M_w/M_n=2.3$)の白色の結晶性ポリカーボネート粉体を得られた。このポリカーボネートのヒドロキシル基末端はポリマーに対して、0.003W%であった。

実施例 17

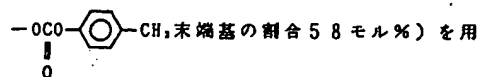
1,1-ビス(4-ヒドロキシフェニル)シクロヘキサゲン80.4g、ジフェニルカーボネート70.7gを用いて、240℃で予備重合を行った以外は、実施例1の操作と同様な方法により予備重合及び結晶化を行った結果、 $M_w=8,500$ の結晶化プレポリマー（結晶化度26%、フェニルカーボネート基末端の割合80モル%）を得た。この結晶化プレポリマーをフラスコに入れ、2～5 mmHgの減圧下、少量の乾燥窒素を導入しながら、フラスコを190℃の油浴に入れ、かきまぜながら、5℃/hrで昇温した。235℃に達したのち、さらにこの時間で4時間この操作を続けることによって固相重合を行ったところ、 $M_w=29,000$ ($M_w/M_n=2.44$)の白色の結晶性ポリカーボネート粉体を得られた。このポ

ーを得た。このプレポリマーを160～180℃で15時間放置することによって加熱結晶化を行った。次いでこの結晶化プレポリマー（結晶化度36%、フェニルカーボネート基末端の割合75モル%）を粉砕したのち、実施例1と同様な方法で固相重合を行った結果、 $M_w=31,000$ ($M_w/M_n=2.3$)の白色の結晶性ポリカーボネート粉体を得た。このポリカーボネートのヒドロキシル基末端は、ポリマーに対して0.005W%であった。

実施例 16

ビスフェノール A 68.4g、ジ-p-トリルカーボネート78.5gを用いた以外は、実施例1と同様な方法で予備重合を行った結果、 $M_w=6,000$ の無色透明なプレポリマーを得た。

このプレポリマーを粉砕したのち、アセトン蒸気を導入することによって結晶化させた。次いで、この結晶化プレポリマー（結晶化度26%、



いて、実施例1と同様な方法で固相重合を行った。

リカーボネートのヒドロキシル基末端はポリマーに対して、0.004W%であった。

実施例 18

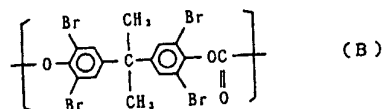
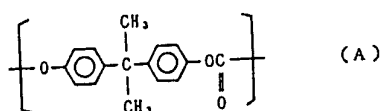
2,2-ビス(3,5-ジメチル-4-ヒドロキシフェニル)プロパン85.2g、ジフェニルカーボネート77.0gを用いた以外は、実施例1と同様な操作により、予備重合及び結晶化を行った結果、 $M_w=5,800$ の白色の結晶化プレポリマー（結晶化度25%、フェニルカーボネート基末端の割合70モル%）が得られた。この結晶化プレポリマーを用いて実施例1と同様な方法により固相重合を行った結果、 $M_w=28,000$ ($M_w/M_n=2.40$)の白色の結晶性ポリカーボネート粉体を得られた。このポリカーボネートのヒドロキシル基末端はポリマーに対して、0.005W%であった。

実施例 19

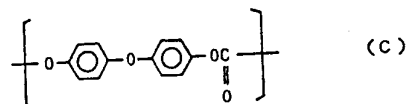
ビスフェノール A 68.4g、2,2-ビス(3,5-ジプロモ-4-ヒドロキシフェニル)プロパン8.16g、ジフェニルカーボネート80gを用いた以外は、実施例1と同様な方法により、予備重合と結晶化

を行った結果、 $M_w=6,800$ の結晶化プレポリマー（結晶化度 2.9%、フェニルカーボネート基末端の割合 7.3 モル%）を得た。

この結晶化プレポリマーの固相重合を実施例 1 と同様な方法により行った結果、 $M_w=29,000$ ($M_w/M_n=2.3$) で次の(A)及び(B)の 2 つの単位がモル比でほぼ 9.5 対 5 の割合で含有するランダムコポリカーボネートが得られた。このポリカーボネートのヒドロキシル基末端はポリマーに対して 0.008W% であった。



(A/B モル比 = 約 9.5/5)



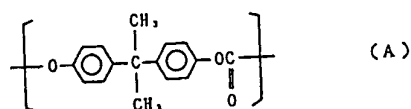
実施例 21 ~ 24

ビスフェノール A 68.4g (0.3 モル)、ジフェニルカーボネート 80g (0.37 モル) と種々のジヒドロキシジアリール化合物 (0.033 モル) を使い、実施例 1 と同様な方法により、予備重合、結晶化及び固相重合を行った。その結果を第 2 表に示す。

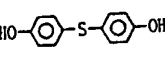
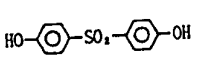
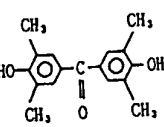
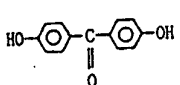
なお、これらの結晶化プレポリマーの結晶化度はいずれも 2.0 ~ 3.8% の範囲であり、フェニルカーボネート基末端の割合はいずれも 6.0 ~ 8.0 モル% の範囲であった。また、得られた結晶性コポリカーボネート粉体はいずれもビスフェノール A に基づく骨格が約 90 モル% から成るものであった。

実施例 20

ビスフェノール A 68.4g (0.3 モル)、4,4'-ジヒドロキシジフェニルエーテル 9.09g (0.045 モル)、ジフェニルカーボネート 80g を用いた以外は、実施例 1 と同様な方法により予備重合及び結晶化を行った結果、 $M_w=7,300$ の結晶化プレポリマー（結晶化度 2.7%、フェニルカーボネート基末端の割合 7.5 モル%）を得た。この結晶化プレポリマーを用いて、実施例 1 と同様な方法により固相重合を行った結果、 $M_w=28,500$ ($M_w/M_n=2.36$) で次の(A)及び(C)の 2 つの単位がモル比でほぼ 8.6 対 1.4 の割合で含有する結晶性のランダムコポリカーボネート粉体得られた。このポリカーボネートのヒドロキシル基末端はポリマーに対して 0.005W% であった。



第 2 表

実施例	ジヒドロキシジアリール化合物	重量平均分子量(M_w)	
		プレポリマー	固相重合後
21		5,900	28,300
22		6,300	29,500
23		5,200	26,400
24		6,800	30,200

実施例 25

ビスフェノール A 68.4g (0.3モル)、トリ-(4-ヒドロキシフェニル)フェニルメタン 0.15g、ジフェニルカーボネート 77.0g を用いた以外は、実施例 1 と同様な方法により、予備重合及び結晶化操作を行うことによって、 $M_w=6,500$ でフェニルカーボネート基末端が 70 モル % で結晶化度 28 % の結晶化プレポリマーを得た。この結晶化プレポリマーを用いて、実施例 1 と同様な方法により固相重合を行った結果、 $M_w=33,000$ ($M_w/M_n=3.2$) の白色の結晶性芳香族ポリカーボネート粉体を得た。このポリカーボネートのヒドロキシル基末端はポリマーに対して、0.002W % であった。

なお、これらの実施例で得られた芳香族ポリカーボネート中には、いずれの場合も塩素原子は実質的に含まれていなかった。

4. 図面の簡単な説明

第 1 図及び第 2 図は、それぞれ本発明における実施例 1 のプレポリマーの結晶化前及び結晶化後の X 線回折パターンであり、第 3 図及び第 4 図は

実施例 5 のプレポリマーの結晶化前及び結晶化後の X 線回折パターンである。

特許出願人 旭化成工業株式会社

代理人 阿 形 明

